

硅中注铅的连续 CO₂ 激光退火行为

殷士端 张敬平 顾 诠

陆珉华

(中国科学院半导体研究所)

(中国科学院北京电子显微镜实验室)

1986年8月26日收到

在(111)Si中以350keV, 1×10^{13} 和 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 注入Pb并进行连续CO₂激光退火。用背散射RBS和透射电子显微镜TEM研究退火前后的杂质分布和辐射损伤。实验表明,上述退火处理能消除以剂量 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 注入形成的损伤,而当剂量为 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 时,在超过溶解度的高杂质浓度区,外延生长受到阻挡。再生长终止以后,表面形成多晶结构,杂质沿晶粒边界向外扩散。

一、引言

离子注入晶体后,当剂量达到一定量时,便在注入层中产生晶格损伤,从而改变单晶的物理性能。适当的退火可以有效地消除这种辐照损伤,使晶格得到恢复。但退火处理往往伴随着杂质的扩散,使其改变分布。大量的研究工作表明,损伤的形成和消除明显依赖于注入杂质的物理化学性质,特别是退火引起杂质的迁移和扩散机理随注入杂质的种类不同而差别很大^[1-3]。如Si中注入Cs,Pt,Bi或Xe等元素时,经650°C退火后,注入杂质明显向表面扩散,而在同样的注入和退火条件下,Ni的分布基本不变^[2]。

Pb具有比较大的原子半径,在Si中的溶解度小,因此Pb注入后的退火效应与注入原子比较小的易溶杂质如As等很不相同^[3]。以往分析Si中注Pb的工作都是低能注入的情况,所产生的注入层很薄。本文采用较高的注入能量,注入层很厚,这样可以更清楚地研究注Pb的Si在热处理过程中损伤和缺陷的消除和杂质的再分布。

二、实验条件和实验结果

测量用的样品是在P型(111)Si中以能量350keV,剂量 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 及 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 在室温下注入Pb,剂量率为 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。退火采用连续CO₂激光退火,激光功率为40W,光斑直径大于4mm,退火时间为2分钟(照射20秒后即可达到1030°C的平衡温度)。

背散射-沟道效应的分析束采用 $2 \times 1.7\text{MV}$ 串列加速器提供的 He^+ ,能量为2MeV。背散射粒子由直径为5mm的金硅面垒探测器接受,散射角为165°。测量信号经放大后由带PDP-11/34计算机的多道分析系统接受和分析。透射电镜的研究用北京电子显微镜实验室的Philips EM 430电镜,加速电压为300kV,样品采用解理法得到表面为(110)或(112)的横断面,经研磨,抛光到 $<30\mu\text{m}$,然后经氩离子减薄。对于各个样品进行了衍射像和微衍射等分析。

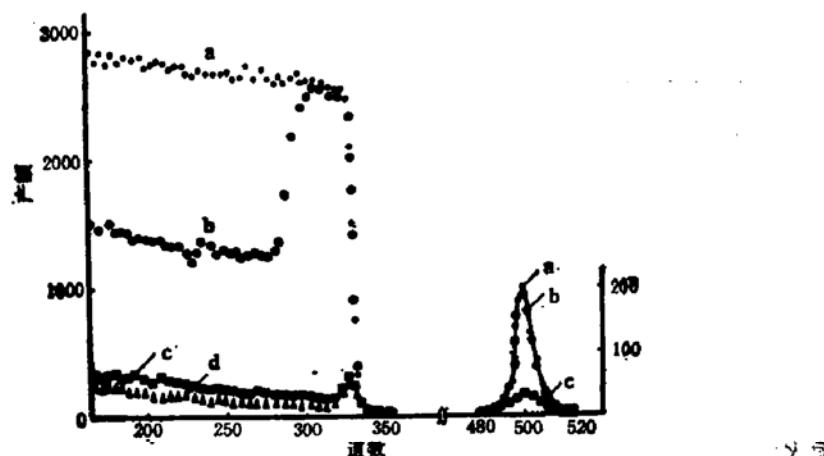


图 1 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ Pb 注入 Si 的背散射谱
a——随机谱, b——未退火, c——CO₂ 激光退火, d——未注入

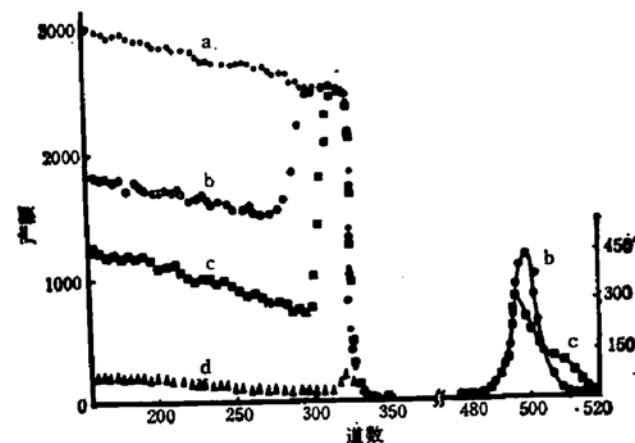


图 3 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ Pb 注入 Si 后的背散射谱
a——随机谱, b——未退火, c——CO₂ 激光退火, d——未注入

图 1 是 Pb 以 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ 的剂量注入 Si 的背散射谱。图的右侧是 Pb 提供的产额(以下简称 Pb 谱),左侧对应 Si 衬底贡献的信息(以下简称 Si 谱)。图中除曲线 a 是随机谱外,其余都是 $\langle 111 \rangle$ 定向谱。b, d 分别对应未退火的注入样品和未注入的完整单晶 Si, c 是连续 CO₂ 激光退火后的定向谱。由于 Pb 谱的随机谱对所有样品都具有几乎完全相同的值,因此图中只列出其中的一个(即 a)。由 Si 谱可以看出, Si 衬底表面的注入层所对应的定向谱 b 具有与随机谱 a 相同的产额,说明注入层是非晶无序层。未退火样品的杂质随机谱 a 表明 Pb 在 Si 中的分布接近高斯分布。

图 2 是以剂量 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ 注入 Pb 时的透射电子显微像*。图 2 (a) 是形貌像,该图也表明注入损伤层是无序层。图 2 (b) 是 Pb 注入后经激光退火的样品的 $g = [\bar{2}02]$ 明场像。它表明激光退火使损伤层再结晶为单晶。

图 3 是剂量为 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ Pb 注入时的背散射实验结果。图中各条谱线对应的实验条件与图 1 相同。由于 Pb 的定向谱对所有注入样品均与随机谱相同,故后者省略而未

* 本文图 2(a), (b), 图 4(a), (b) 见图版 I, II.

列出。由图 3 可以看出，注入层已完全无序，Pb 在 Si 中的分布同样接近高斯分布。经 CO₂ 激光退火后，靠近原来结晶-非晶界面的损伤层完全消除，无序层晶化为单晶，而剩下约一半厚的表面注入层，晶格却没有得到恢复。与此同时，Pb 向表面扩散为 Pb 谱 c 所示。

图 4 (a) 为 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 剂量注入 Pb 并经 CO₂ 激光退火后的形貌像。可以看出，结晶区分为两部分，与衬底相连的一层为单晶，表面层由微衍射图 4 (b) 表明为细多晶。

三、分析和讨论

注入剂量当达到或超过某一临界值时，被注入单晶的表面层即成为无序层。上述的背散射实验和 TEM 分析表明，当 Pb 注入 Si 时， $1 \times 10^{15}-5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 的剂量便使 Si 的表面损伤层完全无序化而形成非晶，且这层非晶损伤层与单晶衬底间有明显的界面。非晶层的厚度由图 1 和图 3 中 Si 谱 b 的谱宽和图 2 (a) TEM 象得出 $\sim 2300 \text{ \AA}$ 。

Si 中离子注入引起的无定形层一般在 600°C 下退火后基本上得以晶化为单晶。损伤消除的过程就是非晶的再结晶过程，即晶体在单晶与无定形层的界面处沿衬底的晶向生长，使晶格由里层向表面逐渐恢复。如果退火温度低于样品的熔点，则外延生长是固相生长。固相外延生长的速度随温度的升高而指数增大。J. M. Poate^[4] 等人的实验表明，在 600°C 温度下外延生长 500 Å 的 Si 需要几分钟，但在 1000°C 下只需要 10^{-4} 秒。因此对本文所采用的 CO₂ 激光退火条件理应使整个损伤层得以恢复。上述 RBS 及 TEM 实验都表明，对 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入剂量的样品，得到了这种预期的结果。如图 1 Si 谱的 c，其表面注入层的定向谱具有与完整单晶 d 差不多相同的产额以及图 2 (b) 的透射电子显微像都表明 CO₂ 激光退火使整个无定形注入层都恢复成为单晶，只是在原来单晶-无定形层的界面处有相当量的缺陷。对这些缺陷进行了衍射分析，结论是在 {111} 面内的插入型层错。

杂质随机谱的谱面积表示注入杂质的总量。由图 1 Pb 谱 a 算出 Pb 的注入总量为 $0.95 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，与注入剂量很符合。退火后随机谱不改变，说明 Pb 没有再分布。这是因为 Pb 在单晶 Si 中不易扩散，因此退火后在损伤完全消除的情况下 Pb 没有明显的迁移。杂质的定向谱与杂质在晶格中的位置相联系，未退火样品的定向谱与随机谱一致说明 Pb 注入后基本都处于晶格的间隙位置。退火后定向谱的产额下降约 70% (见图 1 Pb 谱 c)，表明有约 70% 的 Pb 原子进入晶格的取代位置。

固相外延生长速度除温度外还受杂质浓度和晶格缺陷的影响，如 As 以 80keV, $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入 Si 后，在 650°C 下退火，再生长开始很快，经过 As 浓度的峰值区时迅速变慢，过峰值后生长速度重新恢复一直进行到表面^[5]。可以设想，对本文所采用 $\sim 10^{15}/\text{cm}^2$ 高剂量注入的样品，退火过程中外延生长的速度随 Pb 浓度的分布而各处不同。如剂量为 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 时，峰值附近的 Pb 含量高达 5 原子 % 以上，超过了其在 Si 中的溶解度。这些过量的杂质在 Si 中产生比较大的局部应力和相当量的沉淀物^[3]。当晶体外延生长进行到这个高浓度区时，生长速度减慢甚致终止。如果退火时间较短，再结晶过程在这个区域内便因此被阻挡而使表面保留一层非晶层。以往对 Si 中注 Cu, Sb 等的工作表明^[5, 6]，

高浓度区的沉淀物在一定温度下便自发成核形成多晶。可以认为，如果退火时间较长，在单晶-非晶界面推移到高浓度杂质区，外延生长基本终止以后，继续退火的作用是使表面的剩余损伤层再结晶为多晶。图4(a)表明了上述注入层的双层结构，即经CO₂激光退火后，靠近衬底的注入层已恢复成为单晶，而外表面层是多晶结构，其厚度为整个注入层的一半。这与背散射的结果是一致的，因由图3 Si 谱 c 的谱宽算出其为 1100 Å，而 Pb 在 Si 中分布的峰值位置由 Pb 谱 b 得出 ~1050 Å。因此 CO₂ 激光退火后，注入层的单晶-多晶界面正好在 Pb 浓度的峰值深度。

多晶的晶粒边界能提供杂质易于通过的通道。可以认为，当多晶结构形成以后，Pb 通过这些通道向表面迁移如图3 Pb 谱 c 所示。因此 Pb 的扩散发生在外延终止，多晶结构形成之后，这段时间称为“死时间”。C. E. Christodoulides^[7,8] 等人的实验表明，当退火温度为 565°C 时，死时间为 50 分钟。温度升高，死时间明显下降。采用 CO₂ 激光退火，因退火时间较短，迁移可能刚刚开始，Pb 的扩散量很小。

对 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 剂量注入的样品，由图3 Pb 谱 b 的谱面积计算得到 Pb 的总量为 $5.1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，与注入剂量很一致，CO₂ 激光退火虽然使部分 Pb 向表面扩散从而产生再分布，但 Pb 的定向谱的总面积始终与随机谱相同，说明退火后杂质仍处于晶格的间隙位置。

四、结 论

Pb 以 350 keV, 1×10^{15} 及 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入 Si 后在其表面形成 ~2300 Å 的非晶损伤层。对 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 剂量的样品，连续 CO₂ 激光退火能使这层无定形注入层晶化成单晶，只是在原来注入层和衬底的界面处残留一些层错型缺陷。对 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 剂量注入的样品，在 Pb 浓度 > 5 原子% 的峰值区有较大的局部应力和相当量的沉淀物，外延生长受到阻止。继续退火的作用是这些沉淀物自发成核形成多晶结构，于是 Pb 通过晶粒的边界扩散聚集到表面，使原来高浓度杂质区的杂质减少从而形成再分布。

本工作在实验上和结果的分析讨论上得到褚一鸣同志的大力协助，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] K. Gamo, H. Yagita, M. Takai, S. Namba and M. Takigawa, *Rad. Effects*, **47**, 45(1980).
- [2] C. E. Christodoulides, R. A. Baragiola, D. Chivers, A. Grant, J. S. Williams, *Rad. Effects*, **36**, 73(1978).
- [3] J. S. Williams, C. E. Christodoulides and W. A. Grant, *Rad. Effects*, **48**, 157 (1980).
- [4] J. M. Poate, J. C. Bean, W. L. Brown, R. L. Cohen, L. C. Feldman, H. J. Leamy, J. W. Rodgers, D. Rousseau, G. A. Rozgonyi, J. A. Shelton, T. T. Sheng, K. W. West, J. S. Williams and G. K. Celler, *Rad. Effects*, **48**, 167(1980).
- [5] P. Blood, W. L. Brown and G. L. Miller, *J. Appl. Phys.*, **50**, 173(1979).
- [6] W. Sinké and F. W. Saris, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2121(1984).
- [7] C. E. Christodoulides, G. Carter and J. S. Williams, *Rad. Effects*, **48**, 87(1980).
- [8] C. E. Christodoulides, *Phys. Lett.*, **67A**, 83(1978).

CW CO₂ Annealing Behavior of Silicon Implanted with Lead

Yin Shiduan, Zhang Jingping, Gu Quan

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Lu Minhua

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica)

Abstract

(111) Si is implanted with Pb at 350 keV, with the doses of 1×10^{16} and $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, followed by CW CO₂ laser annealing. Backscattering-channeling technique and TEM have been used to study the depth distribution of implants and radiation damage generated by implantation before and after annealing. For the dose of $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, a complete recovery of disorder layer is obtained, but for samples implanted at the dose of $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, in the region of high implant concentration exceeding the solubility in Si, the epitaxial regrowth is inhibited. As it has terminated, polycrystalline recover can evsue and outdiffusion takes place along grain boundaries. TEM image shows that the interface between the substrate and regrown layer contains defects.